

(11)特許出願公開番号

(P2003-7345A)

(43)公開日 平成15年1月10日(2003.1.10)

FI

テーマコード(参考)

H O 1 M 10/40

Z 5H0 1 1

A 5H029

B 5 H 0 5 0

2/02

2/02

K

4/02

4/02

C

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 21 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-110873(P2002-110873)

(22)出願日 平成14年4月12日(2002.4.12)

(31)優先權主張番号 特願2001-117082(P2001-117082)

(32)優先日 平成13年4月16日(2001.4.16)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)發明者 青島 敬之

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(72)發明者 曾我 巖

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100086911

弁理士 重野 剛

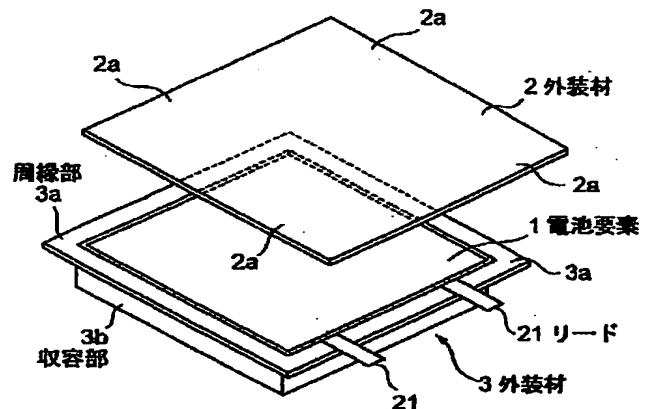
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質としたリチウム二次電池の過充電に対する安全性を高める。

【解決手段】 リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質としたリチウム二次電池要素1をケース2、3内に収納してなるリチウム二次電池。リチウムニッケル複合酸化物の比表面積は $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、電池表面積 $S (\text{cm}^2)$ と電池容量 $C (\text{mAh})$ との比である表面積容量比 S/C が $0.05 \sim 5$ である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムとニッケルとを含有するリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質としたリチウム二次電池要素をケース内に収納してなるリチウム二次電池において、

該リチウムニッケル複合酸化物の比表面積が $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、且つ、電池表面積 $S (\text{cm}^2)$ と電池容量 $C (\text{mAh})$ との比である表面積容量比 S/C が $0.05 \sim 5$ であるリチウム二次電池。

【請求項2】 前記電池表面積 S が $1 \sim 200 \text{ cm}^2$ である請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記電池容量 C が $1 \sim 2000 \text{ mAh}$ である請求項1又は2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 ケースが、ガスバリア層と樹脂層とが設けられたラミネートフィルムよりなる請求項1乃至3のいずれかに記載のリチウム二次電池。

A1-X-A2

(Xは、周期表第6族元素であり、A1及びA2は芳香族基を表す。また、A1とA2とは、同一であっても異なってもよく、互いに結合して環を構成してもよい。)

【請求項9】 Xが酸素である請求項8に記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 A1及びA2がそれぞれ独立にフェニル基、ナフチル基、及びアントリル基のいずれか一つである請求項8又は9に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池に係り、詳しくは、正極活物質としてリチウムニッケル複合酸化物を用いた電池要素をケース内に収納してなるリチウム二次電池であって、過充電時の安全性を高めたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年開発されてきている高エネルギー密度のリチウム二次電池(本明細書では、「リチウム二次電池」を単に「二次電池」又は「電池」と称する場合がある。)は、そのエネルギー密度の高さ故に、安全性の確保、とりわけ過充電に対する安全性の確保が重要となっている。その理由は以下の通りである。

【0003】即ち、リチウム二次電池を充電する際に、何らかの原因で所定以上の電流や電圧が加わったり、所定以上の容量が充電されたりすると、リチウム二次電池が過充電状態となる。その結果、リチウム二次電池を構成する材料である正極活物質又は負極活物質が化学的に不安定な状態となったり、電極間の内部短絡等が起こったりすることが原因となる、電池温度の過度な上昇等が発生する可能性が高い。実際に、リチウム二次電池では、過充電状態になると電解液等の分解によるガスが発生する場合がある。このガス発生は、電池の破裂、漏液等を起こしやすくするばかりでなく、この状態が続くことによって最終的に電池温度が過度に上昇し、電池が発

火、爆発する場合がある。

【請求項5】 厚みが4mm以下である請求項1乃至4のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 リチウム二次電池要素が、プロピレンカーボネートを含む電解液を有する請求項1乃至5のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 リチウム二次電池要素が、非流動性電解質を有する請求項1乃至6のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 リチウム二次電池要素が下記一般式

(1)で表される化合物を含有する請求項1乃至7のいずれかに記載のリチウム二次電池。

… (1)

火、爆発する場合がある。

【0004】このため、従来、過充電の防止対策について種々の検討がなされ、例えば次の①～④ような対策が提案されてきた。

① 電池外部に付属させた電子回路(安全回路)によって、過充電状態で電池が危険な状態となると充電電流を制御する方法。

② 過充電時の電解液等の分解によって発生するガスを利用し、電池の内部圧力を大きくして安全弁を機械的に作動させて充電電流を遮断する方法。

③ 電池の温度上昇によるセパレータの融解を利用し、セパレータの細孔を閉塞させて充電電流を遮断する方法。

④ 満充電時の正極電位より貴な電位に酸化電位を有する有機添加剤を電解液に添加することにより、過充電状態で正極電位が上昇した際に前記有機添加剤の酸化反応を引き起こして過充電時の電池内暴走反応を制御する方法。

【0005】ところで、二次電池の構造面での改良技術として、近年、ガスバリア層の両面に樹脂層を設けてなるラミネートフィルムのような軽量の外装材を用いて平板状ケースを構成し、この中に正極及び負極を有する電池要素を密閉するタイプの電池が、リチウム二次電池の分野において開発されている。このような電池は、外装材として軽量のフィルムを用いるため、従来の金属製ケースを用いた電池に比べて、電池をより軽量・小型化することができ、また、ケースの構成が簡易であるためコスト的にも有利である。

【0006】また、二次電池のうち、特にリチウム二次電池の材料面の改良技術として、 LiNiO_2 を基本組成とする層状構造のニッケル酸リチウム等のリチウムニッケル複合酸化物が、従来、リチウム二次電池の正極活物質として使用されてきた LiCoO_2 に代わる高容量の材料として注目されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】前述の①～④に挙げた過充電時の電池の安全性を確保するための手段のうち、安全回路による制御方法や安全弁による機械的電流遮断方法は、電池に電子回路や安全弁を搭載する必要上、電池コストが上昇したり、また電池の設計上の制約が生じたりするといった問題点がある。特に、前述のラミネートフィルムを用いた平板状ケースに電池要素を密閉するタイプの電池は、ラミネートフィルムが形状可変性を有するために、上記安全回路や安全弁が取り付けにくい構造となっている。

【0008】また、前述③に挙げたセパレータを溶融させて充電電流を遮断する方法では、過充電時の暴走反応が急激であるため、セパレータの溶融が間に合わず、過充電時の安全性を十分に確保できない場合がある。また保液性の観点から、リチウム二次電池の電解質に非流動性電解質であるゲル電解質を用いた場合は、セパレータの細孔に含浸されたゲル電解質がセパレータの溶融による細孔閉塞を阻害するため、充電電流の遮断が不完全になることがある。また、前述④に挙げた有機添加剤などの過充電防止剤を電解液に添加することによって過充電時の電池内暴走反応を制御する方法では、通常の電池の充放電に直接関与しない過充電防止剤を電解液に添加するために、過充電特性以外の電池性能に悪影響を与える場合がある。さらに、過充電時の過充電防止剤の酸化反応の結果ガスが発生し、この発生ガスによる使用機器の腐食や有機ガス等の有毒ガスの漏洩等が懸念される。

【0009】このように、過充電時の安全対策として、十分に満足し得る技術は未だ提供されていない。一方、リチウム二次電池の高容量正極活物質として注目されているリチウムニッケル複合酸化物を用いたリチウム二次電池では、正極内で粒子状態で存在するリチウムニッケル複合酸化物の表面の反応性が高いことに由来して、相対的に過充電時の安全性等が低下する傾向にある。

【0010】従って、リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いるリチウム二次電池においては、過充電時におけるより一層確実な安全対策の開発が望まれる。

【0011】更には、近年、携帯電話等の人間が持ち歩く機器の電源としてリチウム二次電池が用いられるようになるにつれ、より高い安全性が電池に要求されるようになっている。また、安全弁又は安全回路の簡略化によるコスト削減要求等もあり、リチウム二次電池そのものの本質的な安全性を向上させることが強く望まれている。

【0012】本発明は上記従来の実状に鑑みなされたもので、その目的は、正極活物質としてリチウムニッケル複合酸化物を使用したリチウム二次電池であって、過充電に対する安全性がより向上したリチウム二次電池を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の比表面積のリチウムニッケル複合酸化物を使用することを前提として、この場合にリチウム二次電池の容量当たりの表面積の値を所定の範囲とすることによって、過充電時の安全性が向上することを見出し本発明を完成した。すなわち本発明の要旨は、リチウムとニッケルとを含有するリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質としたリチウム二次電池要素をケース内に収納してなるリチウム二次電池において、該リチウムニッケル複合酸化物の比表面積が $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、且つ、電池表面積 $S (\text{cm}^2)$ と電池容量 $C (\text{mAh})$ との比である表面積容量比 S/C が $0.05 \sim 5$ であるリチウム二次電池に存する。

【0014】なお、本発明における電池表面積 (S) 及び電池容量 (C) は、以下に定義する通りである。

【0015】[電池表面積 (S)]電池表面積 S は、電池要素を収納するケースの外側の表面積を意味する。即ち、ケースとして、例えばガスバリア層と樹脂層とが積層されたラミネートフィルムを使用する場合、当該ラミネートフィルムの表面積を指し、また、ケースとして金属ケースを使用した場合は、当該金属部分の表面積を指す。

【0016】なお、電池ケースは、その全ての部分が放熱に寄与するとは限らず、例えば、後述する外装材の周縁部の接合片部は放熱に寄与する度合いは小さい。しかしながら、一般に電池においてこのような接合片部の全表面積に占める割合は小さいことから、電池表面積 S として、ケースの外側全体の表面積を用いることで、過充電時の安全性の良否の基準とすることができる。

【0017】[電池容量 (C)]電池容量は、 4.2 V から 3.0 V まで放電した場合に取り出しうる最大の容量である。具体的には、 4.2 V の満充電状態から 10 時間で 3.0 V になるような電流値で 3.0 V まで放電したときに得られる放電容量のことである。

【0018】なお、電池の満充電状態は、通常、 4.2 V になるまで 1 CmA で定電流充電を行い、次いで、 1 時間における充電電流値 I_c の変化： dI_c/dt が 10% 以内となるまで 4.2 V での定電圧充電を行って得ることができる。前記定電圧充電についてより詳細に説明すれば、時間 (t) における充電電流が $X \text{ mA}$ の場合に、 1 時間後の時間 $(t+1 \text{ 時間})$ における充電電流が $0.9 X \text{ mA}$ より大きくなった場合には、充電が終了することになる。

【0019】前述の如く、リチウムニッケル複合酸化物は粒子状態で正極内に存在する。そして、この粒子状のリチウムニッケル複合酸化物(本発明においては、粒子状のリチウムニッケル複合酸化物を単にリチウムニッケル複合酸化物という場合がある。)は、その粒子表面での反応性が高く、その結果、過充電時の安全性に問題が

あるとされてきた。従って、過充電時の安全性向上のためには、リチウムニッケル複合酸化物の比表面積をできるだけ小さくして、過充電時における反応性を抑制する方がよいと考えられていた。一方で、リチウムニッケル複合酸化物の比表面積を小さくすることは、高い電流値での充放電特性（レート特性）等の電池特性を悪化させる傾向がある。そして、この比表面積に由来する問題が、従来、リチウムニッケル複合酸化物を使用したリチウム二次電池の実用化を妨げる原因の一つともなっていた。

【0020】本発明では、このようなリチウムニッケル複合酸化物の比表面積を小さくして過充電時の反応性を低下させようとする従来の技術思想とは全く異なる観点から、リチウムニッケル複合酸化物の高い表面反応性を逆に利用して、過充電時のリチウム二次電池自体の安全性を確保する。

【0021】即ち、過充電時にリチウムニッケル複合酸化物の表面で反応が起こった場合、リチウムニッケル複合酸化物の表面は元の状態から変化して失活する。そして、このようにリチウムニッケル複合酸化物の表面が失活すると、リチウムニッケル複合酸化物の内部に存在する失活していないリチウムニッケル複合酸化物の部分が分解反応を起こさず不活性となるので、暴走反応が起こらなくなる。従って、リチウムニッケル複合酸化物表面での失活に伴ってリチウムニッケル複合酸化物の表面での反応が抑制されると共に、前記粒子内部に存在する不活性となるリチウムニッケル複合酸化物部分が増加するため、リチウム二次電池は安全な状態となる。この場合は、失活した部分は反応性が低下し暴走反応に関与しないため、失活する部分が多いほど電池の安全性は高まることになる。そして、リチウムニッケル複合酸化物の失活は、粒子状のリチウムニッケル複合酸化物表面での反応で進行することから、従来の思想とは異なり比表面積が大きい方がリチウムニッケル複合酸化物における失活する部分の割合が高くなるため、電池はより安全な状態に移行しやすいことになる。

【0022】しかしながら、リチウムニッケル複合酸化物の表面での失活に伴い反応熱が発生する。このため、この反応熱の生成速度が速くなりすぎると、上記反応熱による電池温度の上昇が大きくなり、過充電時の暴走反応が引き起されるようになる。本発明においては、上記反応熱が大きくなるような場合においても、リチウム二次電池の容量に対してリチウム二次電池全体の表面積を相対的に大きくしているため、前記反応熱の放熱が促進され、電池の暴走反応を抑制することができるのである。

【0023】即ち、本発明では、特定の比表面積を有するリチウムニッケル複合酸化物を用いることにより、過充電時においてリチウムニッケル複合酸化物を積極的に失活させてリチウム二次電池を迅速に安全な状態にしつ

つ、リチウム二次電池の容量に対する表面積の割合を規定することによって、前記失活によって生じる反応熱を効率よく放出して、過充電時におけるリチウム二次電池の安全性をより確実に確保することができるのである。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池は、リチウムとニッケルとを含有するリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質としたリチウム二次電池要素をケース内に収納してなるリチウム二次電池において、該リチウムニッケル複合酸化物の比表面積が $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、且つ、電池表面積 $S (\text{cm}^2)$ と電池容量 $C (\text{mAh})$ との比である表面積容量比 S/C が $0.05 \sim 5$ である。

【0025】このようなリチウム二次電池とすることにより、過充電時の温度上昇を低く保ちつつも、リチウムニッケル複合酸化物表面を積極的に失活させて、電池を確実に安全な状態にすることができるようになる。

【0026】本発明において、リチウムニッケル複合酸化物の比表面積が大きすぎると、電池の容量が低下する。また、塗料化した際の粘度上昇などにより、製造工程に困難を来す。また、小さすぎると、レート特性、サイクル特性等の電池性能を低下させる傾向にある。従って比表面積は、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、一方、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とする。比表面積を上記範囲とすることにより、過充電時にリチウムニッケル複合酸化物表面での失活を積極的に起こさせつつ、電池性能、製造時の作業性等を良好に維持することができる。なお、比表面積の測定はBET法に従う。

【0027】本発明において、正極活物質としては、リチウムニッケル複合酸化物を用いる。

【0028】リチウムニッケル複合酸化物は、少なくともリチウム、ニッケル、及び酸素を含有する酸化物である。リチウムニッケル複合酸化物は、単位重量あたりの電流容量が大きく、高容量化の観点から極めて有用な正極材料である。リチウムニッケル複合酸化物としては、 $\alpha\text{-NaCrO}_2$ 構造等の層状構造を有する、 LiNiO_2 のようなリチウムニッケル複合酸化物が好ましい。具体的な組成としては例えば、 LiNiO_2 、 Li_2NiO_2 、 LiNiO_4 等を挙げることができ、好ましくは LiNiO_2 を挙げることができる。

【0029】本発明に係るリチウムニッケル複合酸化物は、リチウムサイトやニッケルサイトの一部を他の元素で置換したものであってもよい。このような元素置換を行うことにより、結晶構造の安定性の向上、Li拡散の容易化などが達成され、放電特性、容量特性、高温特性、過充電特性の向上を図ることができる。特に、リチウムニッケル複合酸化物は、Niが占めるサイトの一部をNi以外の元素で置換したものが好ましい。Niサイ

トの一部を他の元素で置換することによって、結晶構造の安定性を向上させることができ、繰り返し充放電する際のNi元素の一部がLiサイトに移動して発生する容量低下が抑制されるため、サイクル特性も向上する。さらに、Niサイトの一部をNi以外の元素で置換することによって、電池の温度が上昇した場合のリチウムニッケル複合酸化物の暴走反応も抑制され、結果として安全性の向上につながる。

【0030】置換する元素（以下「置換元素」と称す。）としては、F、P、S、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr等の1種又は2種以上が挙げられ、好ましくはAl、Cr、Fe、Co、Li、Ni、Mg、Ga、更に好ましくはCo、Alである。Ni元素の一部をCo、Alで置換することにより、サイクル特性、安全性の改善効果が大きくなる。無論、NiサイトやLiサイトは2種以上の他元素で置換されていてもよい。

【0031】置換元素による置換割合は、通常、ベースとなる元素の2.5モル%以上、好ましくは5モル%以上であり、通常ベースとなる元素の50モル%以下、好ましくは30モル%以下、さらに好ましくは20モル%以下である。この置換割合が少なすぎるとサイクル特性等の特性の改善効果が十分ではない場合があり、多すぎ*

| | α | X | Y | Z |
|----------|-----------|-----------|---------|-----------|
| 通常の範囲 | 0.95~1.15 | 0.5~1.0 | 0~0.5 | 0~0.1 |
| 好ましい範囲 | 1.00~1.10 | 0.7~0.9 | 0~0.3 | 0~0.05 |
| 更に好ましい範囲 | 1.00~1.05 | 0.85~0.85 | 0.1~0.3 | 0.01~0.05 |

【0035】また、リチウムニッケル複合酸化物の平均2次粒径は、通常0.1 μ m以上、好ましくは0.2 μ m以上、さらに好ましくは0.3 μ m以上、最も好ましくは0.5 μ m以上であり、通常300 μ m以下、好ましくは100 μ m以下、さらに好ましくは50 μ m以下、最も好ましくは20 μ m以下である。この平均粒径が小さすぎると電池のサイクル劣化が大きくなる場合があり、大きすぎると電池の内部抵抗が大きくなり、出力が出にくくなる場合がある。

【0036】本発明において、正極活物質としては、このようなリチウムニッケル複合酸化物と共に他の正極活物質を併用してもよい。併用の方法としては独立粒子の混合、凝集粒子内での共存、一方をコアとし、他方を被膜とする多層構造粒子などがある。このうち、独立粒子の混合、多層構造粒子が特に好ましい。混合比率としては、容量の観点から、リチウムニッケル複合酸化物の割合が正極活物質全体の50重量%以上となるようにすることが好ましい。

【0037】リチウムニッケル複合酸化物と併用する正極活物質としては、遷移金属酸化物、リチウムニッケル複合酸化物以外のリチウムと遷移金属との複合酸化物、

*ると電池容量が低下する場合がある。

【0032】尚、リチウムニッケル複合酸化物は、少量の酸素欠損、不定比性を持っていてもよい。また、酸素サイトの一部が硫黄やハロゲン元素で置換されていてもよい。

【0033】本発明において、特に好ましいリチウムニッケル複合酸化物は、一般式 $Li_{\alpha}Ni_xCo_yAl_zO_z$ で表される。つまり、Niサイトの一部をCo及び/又はAlで置換するようなリチウムニッケル複合酸化物が特に好ましい。Niサイトの一部をCoで置換すると結晶構造が安定化し、その結果、サイクル特性を向上させることができる。また、製造上の管理が容易になるという利点もある。また、Niサイトの一部をAlで置換すると、Coで置換する場合と同様に結晶構造が安定化する。Alで置換することにより、結晶構造の安定化効果はCoより高くなるものの、容量低下の度合いは大きくなる。一般式 $Li_{\alpha}Ni_xCo_yAl_z$ における α 、X、Y、Zについての通常の範囲、好ましい範囲、更に好ましい範囲は以下の通りである（ただし、 $X+Y+Z$ は0.9~1.1、好ましくは1である。）。

【0034】

【表1】

遷移金属硫化物等各種の無機化合物が挙げられる。ここで遷移金属としては、Fe、Co、Ni、Mn等が用いられる。遷移金属酸化物としては、具体的には、 MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 等の粉末を挙げることができる。また、リチウムニッケル複合酸化物以外のリチウムと遷移金属との複合酸化物としては、具体的には、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物等の粉末を挙げることができる。さらに、遷移金属硫化物としては、具体的には、 TiS_2 、 FeS 、 MoS_2 等の粉末を挙げることができる。これらの化合物はその特性を向上させるために部分的に元素置換したものであっても良い。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物、N-フルオロピリジニウム塩等の有機化合物を用いることもできる。これらの無機化合物、有機化合物を混合して用いても良い。

【0038】リチウムニッケル複合酸化物と併用する上記正極活物質の粒径は、通常1~30 μ m、好ましくは1~10 μ mとする。粒径が大きすぎても小さすぎても、レート特性、サイクル特性等の電池特性が低下する傾向にある。

【0039】これら正極活物質のうち、好ましいのは、リチウムニッケル複合酸化物以外のリチウムと遷移金属との複合酸化物であり、具体的には、 LiCoO_2 等のリチウムコバルト複合酸化物、 LiMn_2O_4 等のリチウムマンガン複合酸化物である。

【0040】より好ましいのは、リチウムニッケル複合酸化物と併用する正極活物質として、リチウムコバルト複合酸化物を用いることである。リチウムコバルト複合酸化物は、容量はリチウムニッケル複合酸化物と比較して劣るものの安全性の高い材料であるため、リチウムニッケル複合酸化物と併用することにより、電池容量と過充電時の安全性とのバランスを良好に保つことができるようになる。

【0041】リチウムコバルト複合酸化物は、放電曲線が平坦であるためレート特性に優れる有用な正極活物質である。リチウムコバルト複合酸化物としては、例えば、層状構造を有する LiCoO_2 等を挙げることができる。また、リチウムコバルト複合酸化物は、Coが占めるサイトの一部をCo以外の元素で置換したものであってもよい。Coサイトを他元素で置換することにより、電池のサイクル特性・レート特性が向上する場合がある。Coが占めるサイトの一部をCo以外の元素で置換する際の、置換元素としては、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Sn、Sb、Ge等が挙げられ、好ましくはAl、Cr、Fe、Li、Ni、Mg、Ga、Zr、Sn、Sb、Ge、更に好ましくはAl、Mg、Zr、Snである。なお、Coサイトは2種以上の他元素で置換されていてもよい。

【0042】置換元素によりCoサイトを置換する場合、その割合は通常Co元素の0.03モル%以上、好ましくは0.05モル%以上であり、通常Co元素の30モル%以下、好ましくは20モル%以下である。置換割合が少なすぎると結晶構造の安定性向上が充分ではない場合があり、多すぎると電池にした場合の容量が低下してしまう場合がある。

【0043】リチウムコバルト複合酸化物は、通常、充電前の基本的な組成として LiCoO_2 で表されるが、前記したようにCoサイトの一部を他の元素で置換してもよい。また、上記組成式において、少量の酸素欠損、不定性があっても良く、酸素サイトの一部が硫黄やハロゲン元素で置換されていてもよい。さらには、上記組成式において、リチウム量を過剰又は不足にしたりすることができる。

【0044】リチウムコバルト複合酸化物の比表面積は、通常 $0.01\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、また通常 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が小さすぎるとレート特性の低下を招き、場合に

っては容量の低下をも招き、大きすぎると電解液等と好ましくない反応を引き起こし、サイクル特性を低下させることがある。比表面積の測定はBET法に従う。

【0045】リチウムコバルト複合酸化物の平均粒径は、通常 $0.1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $300\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。平均粒径が小さすぎると電池のサイクル劣化が大きくなったり、安全性に問題が生じたりする場合があり、大きすぎると電池の内部抵抗が大きくなり、出力が出にくくなる場合がある。

【0046】正極活物質以外の正極を構成する材料及びリチウム二次電池を構成するその他の材料については後述する。

【0047】本発明においては、リチウム二次電池の電池表面積Sと電池容量Cとの比 S/C を所定の範囲に制御する。すなわち、 S/C が小さすぎると、リチウムニッケル複合酸化物表面の失活に伴う反応熱の発生に対して十分な放熱量が得られず過充電時の安全性が低下する。一方、 S/C が大きすぎると、電池のエネルギー密度容量が低下する。従って、表面積容量比 S/C は、 0.05 以上、好ましくは 0.1 以上、特に好ましくは 0.2 以上、一方、 5 以下、好ましくは 2 以下、より好ましくは 1.7 以下、特に好ましくは 1 以下、最も好ましくは 0.85 以下とする。表面積容量比 S/C を上記範囲に制御すれば、電池のエネルギー密度容量を低下させることなく、過充電時の安全性を確保することができる。

【0048】本発明のリチウム二次電池の電池容量Cは、通常 1mAh 以上、好ましくは、 10mAh 以上、一方、通常 10Ah 以下、好ましくは 2000mAh 以下、より好ましくは 1200mAh 以下、さらに好ましくは 1000mAh 以下、特に好ましくは 500mAh 以下である。電池容量Cが小さ過ぎると、リチウム二次電池としての実使用上の使い勝手が悪くなる。一方、電池容量Cが大き過ぎると、電極のばらつき等の影響で電流が偏在した場合、場合によっては過充電を抑制しきれなくなる可能性がある。また容量が大きい場合は、容量が大きい分暴走に至った場合の危険度（例えば、爆発や発火の度合い）が大きくなる。ただし、基本的には電池容量Cには特に制限はなく、電池容量Cが大きい場合でも電池表面積Sを大きくすることにより、十分に過充電時の安全性を確保することができる。即ち、本発明では、電池容量Cに対する放熱に寄与する電池表面積Sの割合を特定するため、どのような電池容量Cのリチウム二次電池にも有効である。

【0049】本発明のリチウム二次電池において特に好ましいのは、リチウム二次電池が、安全性が特に重視される携帯用の電気機器に用いるのに適した電池容量Cを

有することである。

【0050】本発明のリチウム二次電池の電池表面積 S は、リチウム二次電池の電池容量 C に対して、所定の表面積容量比 S/C の範囲内となるように設定される。電池表面積 S は、通常 1cm^2 以上、好ましくは 10cm^2 以上、一方、通常 10000cm^2 以下、好ましくは 1000cm^2 以下、より好ましくは 200cm^2 以下、さらに好ましくは 100cm^2 以下、特に好ましくは 60cm^2 以下である。電池表面積 S を上記範囲内にすれば、実用上放熱を十分確保することができるので好ましい。

【0051】次に、本発明のリチウム二次電池の好ましい実施態様を用いながら、上記正極活物質以外の正極を構成する材料及びリチウム二次電池を構成するその他の材料について説明する。

【0052】まず、本発明のリチウム二次電池の具体的な構成について、図1～5を参照して説明する。

【0053】図1は実施の形態に係る電池の分解斜視図、図2はこの電池の要部の断面図、図3は電池要素の概略的な斜視図、図4、5は電池の斜視図である。なお、説明の便宜上、図1に記載の電池を上下逆向きにして図4及び図5に示す。

【0054】リチウム二次電池は、リチウム二次電池要素（本明細書では、単に「電池要素」と称する場合がある。）1を外装材3の凹部（収容部3b）に収容した後、外装材2を外装材3に被せ、真空封止により外装材2、3の周縁部2a、3aを接合したものである。前記外装材2と外装材3とを接合したものが、電池要素1を収納するケースとなる。

【0055】図1の通り、外装材2は平板状である。外装材3は方形箱状の凹部よりなる収容部3bと、この収容部3bの4周縁からフランジ状に外方に張り出す周縁部3aとを有した浅い無蓋箱状のものである。

【0056】図3の通り、電池要素1は、複数の単位電池要素を積層したものである。この単位電池要素からは、タブ4a又は4bが引き出されている。正極からの各タブ4a同士は束ねられて（即ち、相互に重ね合わされ）、正極リード21が接合されて正極端子部が形成されている。負極からのタブ4b同士も束ねられ、負極リード21が接合されて負極端子部が形成されている。

【0057】外装材3の収容部3b内に電池要素1が収容され、外装材2が被せられる。電池要素1から延出した1対のリード21は、それぞれ外装材2、3の1辺部の周縁部2a、3a同士の合わせ面を通して外部に引き出される。その後、減圧（好ましくは真空）雰囲気下で外装材2、3の4周縁の周縁部2a、3a同士が熱圧着などの手法によって気密に接合され、電池要素1が外装材2、3内に封入される。

【0058】周縁部2a、3a同士が接合されることにより、外装材2、3からなるケースが構成される。図4

に示す通り、このケースは、側壁部4B₁、上底部4B₂及び下底部（図示せず）によって電池要素1を被包してなる略直方体状の被包部4Bと、前記外装材の周縁部2a、3a同士が接合されてなる接合片部4A、4A、4F、4Gとを有している。

【0059】図4に記載の状態においては、上記接合片部4A、4A、4F、4Gは、電池要素1を被包している被包部4Bの側壁部4B₁から外方に張り出している。そこで、図5に示すように、これらの接合片部のうち、接合片部4A、4A、4Gを被包部4Bの側壁部4B₁に沿うように折曲し、接着剤や接着テープ（図示略）等によって被包部4Bの側壁部4B₁に留め付けて固定する。

【0060】なお、本発明において、この接合片部4A、4A、4F、4Gが電池表面積 S に占める割合は、通常1%以上で50%以下、好ましくは30%以下、更に好ましくは15%以下とする。この割合が大きすぎると電池の容量が低下する傾向にあり、また小さすぎるとケース内部にガスが侵入したりケースの密閉性が低下したりすることがある。

【0061】図1では、外装材2、3が別体となっているが、本発明では、図6のように外装材2、3が一連一体となっても良い。図6では、外装材3の一辺と外装材2の一辺とが連なり、外装材2が外装材3に対し屈曲可能に連なる蓋状となっている。この外装材2、3が連なる一辺から、収容部3bの凹部が形成されており、この一辺においては接合片部が形成されていない以外は接合片部と同一の構成のものとなる。そして、この外装材2、3を接合したものが、電池要素1を収納するケースとなる。

【0062】図1、図6では、収容部3bを有した外装材3と平板状の外装材2とが示されているが、本発明では図7のように、それぞれ浅箱状の収容部6b、7bと、該収容部6b、7bの4周縁から張り出す周縁部6a、7aとを有した外装材6、7によって電池要素1を被包してもよい。図7では、外装材6、7が一連一体となっているが、前記図1と同様にこれらは別体となってもよい。そして、この外装材6、7を接合したものが、電池要素1を収納するケースとなる。

【0063】本発明では、図8のように2枚の平たいシート状の外装材8Aと8Bとの間に電池要素1を介在させ、図9の如く、外装材8Aの周縁部8aと外装材8Bの周縁部8bとを接合して電池要素1を封入してもよい。この場合、この外装材8Aと外装材8Bとを接合したものが、電池要素1を収納するケースとなる。

【0064】なお、図5に示すように、この実施の形態にあつては、折曲された接合片部を被包部に沿わせ、接着剤や接着テープで固定しているため、電池の側面の強度、剛性が高い。もちろん、折曲された接合片部が被包部から離反することも防止される。また、電池の側面の

強度、剛性が高いので、側面に衝撃を受けた場合でも、活物質に剥れが生じることが防止される。

【0065】本発明の電池はまた、図10に示す如く、1枚の長尺シート状の外装材9を電池要素の周囲を巻回するようにリード21を引き出した状態で被包し、外装材9の両端9Aと9Bを重ね合わせて折り返し、この折り返し部9Cを接着剤や接着テープで固定しても良い。そして、折り返し部9Cを固定することにより、外装材9からなるケースが形成される。

【0066】上記いずれの電池においても、ケースに用いる外装材として、ガスバリア層と樹脂層とが接着剤層を介さずに直接積層されたラミネートフィルムを用いることにより、高い水分透過防止効果を得ることができ、内部の非水系電池要素の電池性能を長期に亘り安定に維持することができる。

【0067】なお、いずれの構成においても、電池ケースの接合片や折り返し部の面積の割合は、前述の理由から、電池表面積Sに対して、通常1%以上で50%以下、好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下、特に好ましくは15%以下とする。なお、以下において、電池表面積Sに対するケースの接合片の面積割合を「接合片面積割合」と称す場合がある。

【0068】次に、リチウム二次電池要素の構成について、図11～13を参照して説明する。

【0069】図11は、このリチウム二次電池要素の単位電池要素の好適な一例を示すものである。この単位電池要素は、正極集電体22、正極活物質層23、スペーサ（電解質層）24、負極活物質層25、負極集電体26を積層したものである。

【0070】本発明の好ましい実施態様においては、図11に表される単位電池要素を複数個積層してリチウム二次電池要素とするのであるが、この積層に際しては、正極を上側とし負極を下側とした順姿勢（図11）の単位電池要素と、これとは逆に正極を下側とし負極を上側とした逆姿勢（図示略）の単位電池要素とを交互に積層する。即ち、積層方向に隣り合う単位電池要素は同極同士を（即ち、正極同士及び負極同士）が対面するように積層される。

【0071】この単位電池要素の正極集電体22からは正極タブ4aが延設され、負極集電体26からは負極タブ4bが延設されている。

【0072】図11のように正極集電体と負極集電体との間に正極活物質層、スペーサ及び負極活物質層を積層した単位電池要素の代わりに、図12に示すように、正極集電体35a又は負極集電体35bを芯材としてその両面に正極活物質層31a又は負極活物質層32aを積層してなる正極31、負極32を準備し、この正極31と負極32とを図13の如くスペーサ（電解質層）33を介して交互に積層して単位電池要素としてもよい。この場合は、1対の正極31と負極32との組み合わせ

（厳密には正極31の集電体35aの厚み方向の中心から負極32の集電体35bの厚み方向の中心まで）が単位電池要素に相当する。

【0073】正極集電体35a、22としては、アルミニウム、ニッケル、SUS等各種の金属を使用することができるが、好ましくはアルミニウムである。

【0074】一方、負極集電体35b、26としては、銅、ニッケル、SUS等各種の金属を使用することができるが、好ましくは銅である。

【0075】正極集電体及び負極集電体（本明細書においては、「正極集電体」と「負極集電体」とを合わせて単に「集電体」と称す場合がある。）の厚さは、それぞれ通常1 μ m以上、好ましくは3 μ m以上、さらに好ましくは5 μ m以上であり、また、通常30 μ m以下、好ましくは25 μ m以下、さらに好ましくは20 μ m以下である。集電体は、薄ければ薄いほど、体積エネルギー密度及び重量エネルギー密度の観点から好ましいが、過度に薄いと強度等の点でハンドリングが困難になりやすい。集電体は、通常の金属箔のような板状や、パンチングメタルのようなメッシュ状であってよい。集電体の表面は、必要に応じて粗面化処理しておくことができる。

【0076】正極活物質層及び負極活物質層（本明細書においては、「正極活物質層」と「負極活物質層」とを合わせて単に「活物質層」と称す場合がある。）は、それぞれ正極活物質又は負極活物質（本明細書においては、「正極活物質」と「負極活物質」とを合わせて単に「活物質」と称す場合がある。）を含有する。活物質層に含有されるその他の材料としては、例えば、バインダー、導電材料を挙げることができる。

【0077】正極活物質については、上述の通りである。

【0078】負極に使用できる活物質としては、リチウム金属の外、リチウムを吸蔵放出可能な各種の化合物を使用することができる。具体的には、リチウム金属；リチウム-アルミニウム合金、リチウム-ビスマス-カドミウム合金、リチウム-スズ-カドミウム合金等のリチウム合金；グラファイト、コークス等の炭素材料等を挙げることができる。また、珪素、スズ、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル等の酸化物や硫酸鉛を使用することもできる。リチウム金属やリチウム合金を用いると、充電の際にデンドライトが生成しやすく特に過充電時の安全性が低下する傾向にあるため、グラファイトやコークス等の炭素材料が好ましい。負極活物質の平均粒径は、初期効率、レート特性、サイクル特性等の電池特性の点で、通常1～50 μ m、好ましくは15～30 μ mである。

【0079】これらの正極活物質及び負極活物質を集電体上に結着させるために、バインダーを使用することが好ましい。使用するバインダーとしては、電解液等に対して安定である必要があり、耐候性、耐薬品性、耐熱

性、難燃性等が望まれる。バインダーとしてはシリケート、ガラスのような無機化合物や、主として高分子からなる各種の樹脂が使用できる。樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1,1-ジメチルエチレンなどのアルカン系ポリマー；ポリブタジエン、ポリイソブレンなどの不飽和系ポリマー；ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドンなどの環を有するポリマー；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリルアミドなどの(メタ)アクリル系ポリマー；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマー；ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが使用できる。また、上記のポリマーなどの混合物、変性体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。これらの樹脂の分子量は、好ましくは10000~3000000、さらに好ましくは100000~1000000である。分子量がこの範囲よりも小さすぎると活物質層の強度が低下し、大きすぎると粘度が高くなり、電極の形成が困難になる傾向にある。

【0080】活物質100重量部に対するバインダーの配合量は、好ましくは0.1~30重量部、更に好ましくは1~20重量部である。バインダーの量が少なすぎると電極の強度が低下することがあり、多すぎると容量が低下したり、イオン伝導度が低下する傾向にある。

【0081】正極活物質層及び負極活物質層中には必要に応じて導電材料、補強材などの各種の機能を発現する添加剤、粉体、充填材などを添加しても良い。

【0082】導電材料としては、上記活物質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限は無いが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末や、各種の金属のファイバー、箔などが挙げられる。炭素粉末導電性物質のDBP吸油量は120cc/100g以上が好ましく、特に150cc/100g以上が電解液を保持するという理由から好ましい。添加剤としては、トリフルオロプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、1,6-ジオキサスピロ[4,4]ノナン-2,7-ジオン、12-クラウン-4-エーテルなどが電池の安定性、寿命を高めるために使用することができる。補強材としては、各種の無機、有機の球状、繊維状フィラーなどが使用できる。

【0083】活物質層を集電体上に形成する手法としては、例えば、粉体状の活物質をバインダーと共に溶剤中

で混合し、ボールミル、サンドミル、二軸混練機などにより分散塗料化したものを、集電体上に塗布して乾燥する方法が好適に行われる。この場合、用いられる溶剤の種類は、電極材に対して不活性であり且つバインダーを溶解し得る限り特に制限されず、例えばN-メチルピロリドン等の一般的に使用される無機、有機溶剤のいずれも使用できる。塗布後、活物質層を圧密処理に供することもできる。ここで、塗料の組成や、乾燥条件、圧密条件等を制御することによって、活物質層中におけるバインダーの体積分率を制御することができる。

【0084】活物質層はまた、活物質をバインダーと混合し加熱することにより軟化させた状態で、集電体上に圧着、あるいは吹き付ける手法によって活物質層を形成することもできる。さらには活物質を単独で集電体上に焼成することによって活物質層を形成することもできる。

【0085】正極及び負極の活物質層の膜厚は、容量を大きくするという観点からは厚い方が、レート特性を向上させるという観点からは薄い方が好ましい。活物質層の膜厚は通常20μm以上、好ましくは、30μm以上、さらに好ましくは50μm以上、最も好ましくは80μm以上である。活物質層の膜厚は、通常200μm以下、好ましくは150μm以下である。

【0086】なお、活物質層の形成に先立ち、必要に応じて、活物質層と集電体との間の接着性を向上させるため、これらの間にアンダーコートプライマー層を設けることができる。

【0087】アンダーコートプライマー層を設ける場合、その組成としてはカーボンブラック、グラファイト、金属粉体などの導電性粒子を添加した樹脂や、導電性の有機共役系樹脂を例示できる。好ましくは導電性粒子に、活物質としても機能しうるカーボンブラック、グラファイトを使用するとよい。また樹脂としても、活物質として機能しうるポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物などを用いると、容量を減少させないため好ましい。導電性粒子を添加した樹脂を主成分とする組成の場合、導電性粒子に対する樹脂の割合は、1~300重量%、特に5~100重量%とすることが好ましい。この範囲よりも樹脂が少なすぎると塗膜強度が低下して、電池使用時、工程上での剥離などが生じることがあり、多すぎると伝導度が低下して電池特性が低下する傾向にある。アンダーコートプライマー層の膜厚は、通常0.05~10μm、好ましくは0.1~1μmである。この膜厚が薄すぎると塗布が困難になり、均一性を確保しにくくなる。膜厚が厚すぎると電池の体積容量を必要以上に損なうこととなり、好ましくない。

【0088】スパーサ(電解質層)33,24は、通常、流動性を有する電解液や、ゲル状電解質や完全固体型電解質等の非流動性電解質等の各種の電解質を含浸し

ている。尚、電解質は、スペーサ中のみならず、正極活物質層中及び負極活物質層中にも含浸されている。電解質をスペーサ、正極活物質層、及び負極活物質層に十分含浸させれば、リチウムイオンの拡散が促進され電池性能が向上する。

【0089】電解質としては、電池の特性上は電解液、又は非流動性電解質のうちのゲル状電解質を用いることが好ましく、安全上は非流動性電解質を用いることが好ましい。

【0090】本発明においては、電解質を非流動性電解質とすることが好ましい。非流動性電解質を用いた場合、過充電時に電解質が単位電池要素外に流出することがなく、伝熱が損なわれずに電池が蓄熱しやすくなるため、過充電時の放熱を促進するという本発明の効果が最大限発揮される。また、失活したリチウムニッケル複合酸化物の表面層を溶解する可能性が低いため、反応性の高い表面が継続的に現れる可能性が低く、過充電時に積極的にリチウムニッケル複合酸化物表面を失活させるという本発明の効果も確実に発揮される。また、非流動性電解質を使用した場合、従来の電解液を使用した電池に対してより有効に液漏れが防止できるので、後述のラミネートフィルムのような形状可変性を有するケースを使用する利点を最大に生かすことができる。

【0091】一方、リチウム塩を非水系溶媒に溶解してなる電解液は、流動性が高く、一般に非流動性電解質に比べてイオン伝導性に優れる傾向にある。従って、電解液を含む電解質を使用するのは、イオン伝導性を向上させる点で好ましい。

【0092】電解質として使用する電解液は、通常支持電解質であるリチウム塩を非水系溶媒に溶解してなる。非水系溶媒としては、比較的高誘電率の溶媒が好適に用いられる。具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジフェニルエーテル等のエーテル類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類、スルフォラン等の硫黄化合物、アセトニトリル等のニトリル類等を挙げることができる。サイクル特性、レート特性、安全性等の電池特性上、好ましくは、環状カーボネート類及び/又はラクトン類である。

【0093】本発明においては、電解液の溶媒として、好ましくは常圧における沸点が150℃以上の非水系溶媒（以下「高沸点溶媒」と称す場合がある。）を使用する。ここで、「沸点がX℃以上」とは、圧力1atmのもとで室温からX℃まで加熱しても蒸気圧が1atmを超えないことを意味する。即ち、圧力1atmのもとで室温から150℃まで加熱した場合、常に蒸気圧が1atm以下である非水系溶媒を使用するのが好ましい。そ

の結果、より高いサイクル特性を得ることができ、電池の安全性を向上させることができる。例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン等の溶媒からなる低沸点溶媒を使用する場合、溶媒の気化により活物質と溶媒との間に気泡が発生して電解液の含浸状態が低下し、界面の不均一性が生じると共に、サイクル特性が低下しやすい傾向にある。また、高沸点溶媒を使用することによって、電池要素を形状可変性ケースに収納しても、高温下等での電池の形状変化（変形）、電解液の揮発、漏洩等を抑制することもできる。このような高沸点溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等を挙げることができる。このような高沸点溶媒のうち、好ましいのは、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトンである。なお、この場合、沸点は、使用される溶媒全体に対して定義されるものである。即ち、複数の非水系溶媒を使用する場合、個々の溶媒の沸点が150℃以上であることを意味するのではなく、混合された溶媒全体の沸点が150℃以上であることを意味する。また、非水系溶媒は、粘度が1mPa・s以上であることが好ましい。

【0094】これらの非水系溶媒のうち、本発明では特にプロピレンカーボネートを含む溶媒を用いるのが好ましい。即ち、プロピレンカーボネートは高沸点であるため、安全で、また凝固しにくく低温特性がよい。一方で、プロピレンカーボネートは2級の炭素を有するためリチウムニッケル複合酸化物表面において酸化されやすい。そのため、リチウムニッケル複合酸化物の失活が進行しやすくなるので、プロピレンカーボネートを使用した場合において、本発明の効果がより一層顕著である。

【0095】プロピレンカーボネート等の非水系溶媒に溶解させる支持電解質としてのリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiAlCl_4 、 LiHF_2 、 LiSCN 、 LiSO_3CF_3 等が挙げられ、これらのうちでは特に LiPF_6 、 LiClO_4 が好適である。

【0096】これら支持電解質の電解液における濃度は、0.5～2.5mol/Lが好適である。

【0097】このような電解液とゲル形成用のポリマーとから、非流動性電解質の一種であるゲル状電解質を構成することができる。ゲル状電解質は、通常、上記電解液をポリマーで保持してなる。ゲル状電解質は、電解液と同程度のイオン導電性を付与することができると共に、電解質を非流動化しているので、本発明においては、特に好ましい電解質である。

【0098】ゲル状電解質におけるポリマーの電解液に対する濃度は、使用するポリマーの分子量にもよるが、通常0.1～30重量%である。この濃度が低すぎるとゲルを形成しにくくなり、電解液の保持性が低下して流

動、液漏れの問題が生じることがある。また濃度が高すぎると粘度が高くなりすぎて工程上困難を生じるとともに、電解液の割合が低下してイオン伝導度が低下しレート特性などの電池特性が低下する傾向にある。電解質を保持するポリマーとしては、ポリ(メタ)アクリレート系高分子や、アルキレンオキシドユニットを有するアルキレンオキシド系高分子、ポリフッ化ビニリデンやフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体のようなフッ素系高分子等、電解液をゲル化できる機能を有する各種のポリマーを挙げることができる。

【0099】ゲル状電解質を形成する方法としては、あらかじめポリマーを電解液に溶解させた電解質塗料を非流動化処理する方法や、電解液に重合性ゲル化剤を含有させた電解質塗料を架橋反応させて非流動性電解質とする方法など必要に応じた材料・製法を採用することができる。

【0100】ゲル状電解質の形成を、電解液に重合性ゲル化剤を含有させた塗料を架橋反応させる方法で行う場合には、紫外線硬化や熱硬化などの重合処理を施すことによって高分子を形成するモノマーとなる成分を重合性ゲル化剤として電解液に添加することにより塗料を調製する。

【0101】重合性ゲル化剤としては、例えばアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等の不飽和二重結合を有するものが挙げられる。具体的には、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、エトキシエチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アリルアクリレート、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリアルキレングリコールジアクリレート、ポリアルキレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンアルコキシレートトリアクリレート、ペンタエリスリトールアルコキシレートトリアクリレート、ペンタエリスリトールアルコキシレートテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンアルコキシレートテトラアクリレートなどが例示できる。これらは1種を単独で用いても複数種を併用してもよい。これらの中で特に好ましくはエチレンオキシド基を複数含有するジアクリレ

ート、トリアクリレートである。

【0102】電解液中における重合性ゲル化剤の含有量は特に制限はされないが、好ましくは1重量%以上である。含有量が低いと高分子の形成効率が低下し、電解液を非流動化しにくくなる。他方、あまりに多すぎると未反応モノマーの残留や電解質塗料としての操作性が悪くなるので、通常30重量%以下とする。

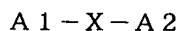
【0103】ゲル状電解質を、あらかじめポリマーを含有した電解質塗料を非流動化する方法によって形成させる場合においては、ポリマーとして、高温で電解液に溶解し、常温でゲル状電解質を形成する高分子を使用するのが好ましい。即ち、高温で電解液に溶解したポリマーを常温にすることによってゲル状電解質とする。高温時の温度としては通常50~200℃、好ましくは100~160℃である。この溶解温度が低すぎると、ゲル状電解質の安定性が低下する。溶解温度が高すぎると、電解液成分、ポリマー等の分解を引き起こすことがあり得る。非流動化の方法としては、電解液を室温で放置することが好ましいが、強制冷却することもできる。

【0104】この方法で、使用できるポリマーとしては、例えば、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドン等の環を有するポリマー；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドなどの(メタ)アクリル誘導体系ポリマー；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニド等のCN基含有ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール系ポリマー；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン含有ポリマー等が挙げられる。これらのうち、好ましくはポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、あるいはそれらの変性体を使用する。上記のポリマーの混合物、変性体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体等を使用することもできる。これらのポリマーの重量平均分子量は、好ましくは10000~5000000の範囲である。分子量が小さいとゲルを形成しにくくなり、分子量が大きいと粘度が高くなりすぎて取り扱いが難しくなる。

【0105】これらのゲル状電解質を形成する方法の中では、電解液に重合性ゲル化剤を含有させた電解質塗料を架橋反応させて非流動性電解質とする方法が、電極間の密着性が向上し、本発明の効果が特に顕著となるため好ましい。

【0106】電解質中には、必要に応じて、電池の性能向上のために各種の添加剤を添加することができる。このような機能を発現させる添加剤としては、特に限定はされないが、トリフルオロプロピレンカーボネート、

1, 6-ジオキサスピロ[4, 4]ノナン-2, 7-ジオン、12-クラウン-4-エーテル、ビニレンカーボネート、カテコールカーボネート、ジメチルスルホン、プロパンサルトン、スルホレン、スルホラン、無水コハ*



【0108】上記(1)式中、Xは周期表第6族元素であるが、好ましくは酸素、硫黄であり、さらに好ましくは酸素である。A1及びA2は、それぞれ独立に、フェニル基、ナフチル基、アントリル基のような芳香環を有する基を表す。好ましくはフェニル基、ナフチル基であり、さらに好ましくはフェニル基である。この場合、芳香環の水素原子の一部は、鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、ハロゲン原子等の置換基で置換されていてもよい。ここで、置換基として使用できる、鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はヘテロ環オキシ基における炭素原子数は、好ましくは15以下、さらに好ましくは10以下、最も好ましくは5以下である。さらに、上記の鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基及びヘテロ環オキシ基に結合している水素原子がハロゲン原子に置換されていてもよい。

【0109】具体的な置換基としては、鎖状、分岐状又は環状のアルキル基として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。また、置換基として使用できる鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等を挙げることができる。さらに、置換基として使用できるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。さらに、置換基として使用できるヘテロ環基としては、ピリジル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾフラニル基等を挙げることができる。さらにまた、置換基として使用できるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基等を挙げることができる。さらに、置換基として使用できるアリールオキシ基としては、フェノキシ基やナフチルオキシ基等を挙げることができる。さらにまた、置換基として使用できるヘテロ環オキシ基としては、ピリジルオキシ基、フリルオキシ基、チアゾリルオキシ基等を挙げることができる。さらに、置換基として使用できるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素等を挙げることがで

*ク酸などが挙げられる。

【0107】本発明においては、リチウム二次電池要素内に、下記一般式(1)で表される化合物を存在させることが好ましい。



きる。

【0110】なお、A1及びA2は互いに結合して環を構成していてもよい。即ち、A1及びA2は互いに元素Xを介して結合するが、この結合とは別に、A1とA2とを直接又は単数又は複数の原子を介して結合させて、全体として、元素Xを含む環を構成することができる。

【0111】一般式(1)で表される化合物の常圧における沸点は、通常100℃以上、好ましくは120℃以上、さらに好ましくは150℃以上である。沸点が低いと、気化によって形状可変性ケースの内部の圧力が増加し、電池が膨れて変形しやすい。特に、高温環境下や過充電時においては膨れが生じやすいので、電池の高温保存特性や過充電に対する安全性を確保する意味で、沸点はできるだけ高い方が好ましい。ただし、あまりに沸点の高い化合物は現実的に得にくいので、沸点は通常300℃以下である。

【0112】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、フェニルエーテル、ナフチルエーテル、ジフェニルスルフィド、ビス(p-トリル)エーテル、ビス(p-トリル)スルフィド、ビス(p-フルオロフェニル)エーテル、ビス(p-フルオロフェニル)スルフィド、ビス(p-クロロフェニル)エーテル、ジフェノキシベンゼン、ジベンゾフラン、1,4-ジベンゾジオキサン、キサンテンなどが例示される。この中でも、特にフェニルエーテル、ジフェニルスルフィド、ジベンゾフランが好ましく、フェニルエーテルが最も好ましい。無論、上記一般式(1)で表される化合物は、複数種を併用することができる。

【0113】上記一般式(1)で表される化合物をリチウム二次電池要素内に存在させることによって、電池の電解質の含浸性やサイクル特性を向上させることができる。その作用については明らかではないが、上記化合物は、芳香族基を有する疎水性の高い化合物なので、一般に疎水性を有する電池の部材(電極やスペーサ等)に対して親和性が高いためであると考えられる。一方、あまりに疎水性が高いと一般に親水性の大きい電解質との親和性に劣ることがあるが、上記化合物は6族元素を有することから適度の親水性もあるために、両者のバランスによって上記のような効果が生じるものと推定される。

【0114】上記一般式(1)で表される化合物は、好ましくは、リチウム二次電池要素の電解質内に含有される。この場合、上記化合物を電解質に対して均一に存在させれば、電解質の含浸性やサイクル特性がより向上する。例えば、電解質として、リチウム塩を非水系溶媒に溶解してなる電解液を含むものを使用する場合は、上記

化合物として、使用する電解液に溶解するものを使用すれば、上記化合物が電解質に対して均一に存在するようになる。

【0115】上記一般式(1)で表される化合物のリチウム二次電池要素内での存在量は、上記化合物の種類や必要とする特性に応じ適宜選択されるが、存在量が多い方がサイクル特性は向上する傾向にある。ただし、存在量が多すぎてサイクル特性の顕著な向上が認められなくなり、他の電池特性に悪影響を与えることがある。また、存在量が少ない場合は、サイクル特性が低下する傾向がある。存在量としては、電解液の重量に対して上記一般式(1)で表される化合物を、通常15重量%以下、好ましくは11重量%以下、より好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは8重量%以下、特に好ましくは7.6重量%以下、最も好ましくは7.5重量%以下存在させ、また、通常1重量%以上、好ましくは2重量%以上、より好ましくは4重量%以上、さらに好ましくは5.5重量%以上、最も好ましくは6重量%以上存在させる。

【0116】ここで、電解液の重量とは、上記化合物の重量を含む量とする。つまり、電解液がリチウム塩、非水系溶媒及び上記一般式(1)で表される化合物からなるような場合は、それぞれの重量を合計した重量が電解液の重量となる。

【0117】尚、リチウム塩を非水系溶媒に溶解してなる電解液を含む電解質を使用するときの最も好ましい存在量は、上記電解液の重量に対して、5重量%より大きく7.5重量%以下の重量である。

【0118】電解質層は、通常、多孔性シートからなるスペーサ中に電解質を含浸させてなる。スペーサは、正極と負極との間に設けられた多孔性の膜であり、これらを隔離すると共に、電解質層を支持する。スペーサの材料としては、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン類や、これらの水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたポリオレフィン類、ポリアクリロニトリル、ポリアラミド等の高分子を挙げることができる。好ましくは、ポリオレフィンやフッ素置換されたポリオレフィン類である。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等を挙げることができる。これらのポリマーのモノマーユニットを含む共重合体や、ポリマーの混合物であってもよい。スペーサは、1軸延伸や2軸延伸によって形成された延伸フィルムであってもよく、また、不織布であってもよい。スペーサの膜厚は、通常100 μ m以下、好ましくは50 μ m以下、さらに好ましくは30 μ m以下、最も好ましくは20 μ m以下である。膜厚が厚すぎると電池のレート特性や体積エネルギー密度が低下する傾向にある。また、薄すぎる場合は、剛性不足によって切断が困難になる傾向にあり、また短絡が生じやすいので、通常5 μ m以上、好ましくは7 μ m

m以上、さらに好ましくは8 μ m以上である。スペーサの空隙率は、通常45~90%、好ましくは45~75%である。空隙率が大きすぎると機械的強度が不足し、小さすぎると電池のレート特性等が低下する傾向にある。

【0119】電極の平面形状は任意であり、四角形、円形、多角形等にすることができる。

【0120】図11、13の通り、集電体22、26又は35a、35bには、通常、リード結合用のタブ4a、4bが連設される。電極が四角形であるときは、通常図2に示すように電極の一辺の一サイド近傍に正極集電体より突出するタブ4aを形成し、また、負極集電体のタブ4bは他サイド近傍に形成する。

【0121】複数の電池要素を積層するのは、電池の高容量化を図る上で有効であるが、この際、電池要素それぞれからのタブ4aとタブ4bの夫々は、通常、厚さ方向に結合されて正極と負極の端子部が形成される。その結果、大容量の電池要素1を得ることが可能となる。

【0122】タブ4a、4bには、図2に示すように、薄片状の金属からなるリード21が結合される。その結果、リード21と電池要素の正極及び負極とが電気的に結合される。タブ4a同士、4b同士の結合及びタブ4a、4bとリード21との結合はスポット溶接等の抵抗溶接、超音波溶着あるいはレーザー溶接によって行うことができる。

【0123】本発明においては、上記正極リードと負極リードの少なくとも一方のリード21好ましくは両方のリードとして、焼鈍金属を使用するのが好ましい。その結果、強度のみならず折れ曲げ耐久性に優れた電池とすることができる。

【0124】リードに使用する金属の種類としては、一般的にアルミニウムや銅、ニッケルやSUSなどを用いることができる。正極のリードとして好ましい材料はアルミニウムである。また、負極のリードとして好ましい材質は銅である。

【0125】リード21の厚さは、通常1 μ m以上、好ましくは10 μ m以上、更に好ましくは20 μ m以上、最も好ましくは40 μ m以上である。薄すぎると引張強度等リードの機械的強度が不十分になる傾向にある。また、リードの厚さは、通常1000 μ m以下、好ましくは500 μ m以下、さらに好ましくは100 μ m以下である。厚すぎると折り曲げ耐久性が悪化する傾向にあり、また、ケースによる電池要素の封止が困難になる傾向にある。リードに焼鈍金属を使用することによる利点は、リードの厚さが厚いほど顕著である。

【0126】リードの幅は通常1mm以上20mm以下、特に1mm以上10mm以下程度であり、リードの外部への露出長さは通常1mm以上50mm以下程度である。

【0127】本発明において、リチウム二次電池要素を

収納するケースに用いる外装材は、形状可変性を有するものが好ましい。形状可変性の外装材であれば、種々の形状の電池を作成しやすいばかりでなく、真空状態で外装材を封止した場合に、電池要素の電極間の貼り合わせを強化する機能を付与することができ、その結果、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。外装材の厚さは、薄ければ薄いほど電池の体積エネルギー密度や重量エネルギー密度が大きくなるので好ましいばかりでなく、強度そのものが相対的に低くなり過充電時にふくれやすくなるため、本発明の効果が特に顕著となる。外装材の厚みは通常0.2mm以下、好ましくは0.15mm以下である。ただし、あまりに薄いのは強度不足が顕著になり、水分等も透過しやすくなるので、通常0.01mm以上、好ましくは0.02mm以上である。

【0128】外装材の材料としては、アルミニウム、ニッケルメッキした鉄、銅等の金属、合成樹脂等を用いることができる。好ましくは、ガスバリア層と樹脂層とが設けられたラミネートフィルム、特に、ガスバリア層の両面に樹脂層が設けられたラミネートフィルムである。このようなラミネートフィルムは、高いガスバリア性を有すると共に、高い形状可変性と、薄さを有する。その結果、外装材の薄膜化・軽量化が可能となり、電池の体積当たりの容量を向上させることができるようになる。また、このような剛性の弱いラミネートフィルムを用いた場合は、過充電時に電池がふくれて電池が破裂し易くなるので、過充電時の安全性を向上させるという本発明の効果が一層顕著に発揮される。

【0129】ラミネートフィルムに使用するガスバリア層の材料としては、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、チタン、モリブデン、金等の金属やステンレスやハステロイ等の合金、酸化ケイ素や酸化アルミニウム等の金属酸化物を使用することができる。好ましくは、軽量で加工性に優れるアルミニウムである。

【0130】樹脂層に使用する樹脂としては、熱可塑性プラスチック、熱可塑性エラストマー類、熱硬化性樹脂、プラスチックアロイ等各種の合成樹脂を使うことができる。これらの樹脂にはフィラー等の充填材が混合されていてもよい。

【0131】具体的なラミネートフィルムの構成としては、図14(A)に示すように、金属層(ガスバリア層)40と合成樹脂層41が積層されたものを使用することができる。また、さらに好ましいラミネートフィルムは、図14(B)に示すように金属層(ガスバリア層)40の外周面に外側保護層として機能するための合成樹脂層41を設けると共に、内側面に電解質による腐蝕やガスバリア層と電池要素との接触を防止したりガスバリア層を保護するための内側保護層として機能する合成樹脂層42を積層した三層構造体としたものである。

【0132】この場合、外側保護層に使用する樹脂は、

好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリオレフィン、アイオノマー、非晶性ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド等の耐薬品性及機械的強度に優れた樹脂が望ましい。

【0133】内側保護層の樹脂としては、耐薬品性の合成樹脂が用いられ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリオレフィン、アイオノマー、エチレン酢酸ビニル共重合体等を用いることができる。

【0134】また、ラミネートフィルムは、図14(C)に示すように金属層(ガスバリア層)40と保護層形成用合成樹脂層41、耐蝕層形成用合成樹脂層42間にそれぞれ接着剤層43を設けることもできる。さらにまた、外装材同士を接着するために、複合材の最内面に溶着可能なポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂からなる接着層を設けることもできる。

【0135】このようなラミネートフィルムの厚みは、通常10~1000 μ m、好ましくは50~200 μ mである。この厚みが薄過ぎると強度が劣り、厚すぎると加工性が低下する。

【0136】本発明においては、放熱を確保する観点から金属箔を間に挟んだ樹脂層/金属箔/樹脂層の構造のラミネートフィルムが特に好ましく、この場合、樹脂層の厚みは10~100 μ m、金属箔の厚みは10~100 μ mであることが好ましい。

【0137】このようなラミネートフィルムから、ケース形状の外装材を成形するには、フィルム状体の周囲を融着して形成してもよく、シート状体を真空成形、圧空成形、プレス成形等によって絞り成形してもよい。また、合成樹脂を射出成形することによって成形することもできる。射出成形による場合は、金属箔等のガスバリア層はスパッタリング等によって形成されるのが通常である。

【0138】外装材に凹部よりなる収容部を設けるには絞り加工等によって行うことができる。

【0139】また、本発明のリチウム二次電池の厚みは、通常0.1mm以上、0.2mm以上、より好ましくは0.4mm以上、一方、通常10mm以下、好ましくは4mm以下、より好ましくは3.5mm以下、特に好ましくは3mm以下である。リチウム二次電池が厚すぎると放熱効率が低下する。また、伝熱に時間を要するため中心部の蓄熱が進みすぎることがある。薄すぎると容量が低下する。

【0140】本発明のリチウム二次電池が電源として使用される電気機器としては特に限定されない。上記電気機器として、例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディ

スク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）等を挙げることができる。

【0141】これら様々な電気機器のうち、本発明のリチウム二次電池を電源として用いるのが好ましいのは、携帯電話、時計、モバイルパソコン等の人間が携帯して持ち歩くような電気機器である。このような電気機器は特に安全性が高い事が望まれるので、本発明を用いる効果が顕著となる。

【0142】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更し実施することができる。

【0143】なお、以下において、組成中の「部」は「重量部」を示す。

【0144】実施例1

【正極の製造】コバルト及びアルミニウムでニッケルサイトの一部が置換されたリチウムニッケル複合酸化物 ($\text{Li}_{\alpha}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($\alpha=1.02$, $X=0.82$, $Y=0.15$, $Z=0.03$)) (比表面積 $0.4\text{ m}^2/\text{g}$, 平均2次粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$) 90部、アセチレンブラック5部、ポリフッ化ビニリデン5部及びN-メチル-2-ピロリドン80部を混練機により2時間混練し正極塗料1とした。

【0145】次に、正極塗料1を $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム集電体基材上に、エクストルージョン型のダイコーティングによって塗布、乾燥し、活物質がバインダーによって集電体上に結着された多孔質膜からなる正極活物質層を形成し、次いで、ロールプレス（カレンダー）を用いて圧密後、電極部を $3\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ のサイズに切断し正極1とした。形成された正極活物質層の厚みは $55\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0146】【負極の製造】グラファイト（平均粒径 $15\text{ }\mu\text{m}$ ）90部、ポリフッ化ビニリデン10部及びN-メチル-2-ピロリドン100部を、混練機により2時間混練し、負極塗料1とした。

【0147】次に、負極塗料1を $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚の銅集電体基材上にエクストルージョン型のダイコーティングによって塗布、乾燥し、活物質がバインダーによって集電体上に結着された多孔質膜からなる負極活物質層を形成し、次いで、ロールプレス（カレンダー）を用いて圧密後、電極部を $3\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ に切断し、負極1とした。形成された負極活物質層の厚みは $60\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0148】【電解質塗料の製造】1M濃度の LiPF_6 を含有する、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートの混合液（体積比率；エチレンカーボネート：

プロピレンカーボネート=1：1）925部、テトラエチレングルコールジアクリレート44部、ポリエチレンオキシドトリアクリレート22部、重合開始剤2部及び添加剤（無水コハク酸）9部を混合攪拌溶解し、電解質塗料1とした。

【0149】【電池の作成と過充電試験】正極1、負極1に電解質塗料1を塗布し、別に電解質塗料1に浸したポリエチレン製多孔質フィルム（厚み $15\text{ }\mu\text{m}$ ）を間に挟んで積層した後、 90°C で10分加熱することにより電解質を非流動化して、図11に示すような、正極、負極、及び非流動化性電解質を有する平板状の単位電池要素を作成した。

【0150】得られた単位電池要素の端子部に電流を取り出すリードを接続した。その後、アルミニウム層（厚み $40\text{ }\mu\text{m}$ ）の内側にポリプロピレン層（厚み $40\text{ }\mu\text{m}$ ）を、外側にポリアミド層（厚み $25\text{ }\mu\text{m}$ ）を有する厚さ約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、長辺 6.5 cm 、短辺 4 cm のラミネートフィルムを対向成形した外装材に收容後、真空シールして図8及び9のようなリチウム二次電池を得た。

このように作成した平板状電池Aの電池容量Cは 32 mAh であり、電池表面積Sは 52.4 cm^2 、接合片面積割合は26%、電池の厚みは 0.36 mm で、表面積容量比 S/C は1.63であった。

【0151】ここで、放電容量Cの測定は以下のようにして行った。即ち、1C（ 32 mA ）で4.2Vまで定電流充電を行い、次いで、1時間における充電電流値の変化が10%以内となるまで4.2Vでの定電圧充電を行うことにより、電池Aを満充電状態とした。そして、4.2Vから10時間で3.0Vになるような電流値で3.0Vまで放電することにより、電池容量を求めた。この放電容量の測定方法は、以下の実施例2～7、比較例1においても同様である。

【0152】この平板状電池Aに対して過充電試験を行った。

【0153】過充電試験は上限電圧を10Vに設定し、電池を放電状態から3C（ 96 mA ）の定電流で120分間充電を行なった。その結果、過充電状態での電池の発煙、発火は観測されず、この平板状電池Aは3Cの過充電に耐え得る安全性の高い電池であることが確認された。

【0154】実施例2

実施例1で作製した単位電池要素を2組積層し、端子部をまとめてリードに接続したこと以外は、実施例1と同様にして平板状電池Bを作成した。

【0155】平板状電池Bの電池容量Cは 64 mAh であり、電池表面積Sは 52.4 cm^2 、接合片面積割合は26%、電池の厚みは 0.52 mm で、表面積容量比 S/C は0.82であった。

【0156】この平板状電池Bに対して過充電試験を行った。

【0157】過充電試験は上限電圧を10Vに設定し、電池を放電状態から3C(192mA)の定電流で120分間充電を行なった。その結果、過充電状態での電池の発煙、発火は観測されず、この平板状電池Bは3Cの過充電に耐え得る安全性の高い電池であることが確認された。

【0158】実施例3

実施例1において正極、負極のサイズを5.2cm×3.3cmに変更し、これをそれぞれ正極2、負極2とした。正極2及び負極2を用いたこと以外は実施例1と同様にして単位電池要素を作成し、この単位電池要素を20組積層し端子部をまとめてリードに接続した。実施例1で用いたものと同様のラミネートフィルムはあらかじめ図6のように対向成形し外装材とした。これ以外は実施例1と同様にして平板状電池Cを作成した。

【0159】平板状電池Cの電池容量Cは730mAhであり、電池表面積Sは55.6cm²、接合片面積割合は14.8%、電池の厚みは3.3mmで、表面積容量比S/Cは0.076であった。

【0160】この平板状電池Cに対して過充電試験を行なった。

【0161】過充電試験は上限電圧を10Vに設定し、電池を放電状態から3C(2190mA)の定電流で120分間充電を行なった。その結果、過充電状態での電池の発煙、発火は観測されず、この平板状電池Cは3Cの過充電に耐え得る安全性の高い電池であることが確認された。

【0162】実施例4

実施例1におけるリチウムニッケル複合酸化物の代りに、リチウムニッケル複合酸化物(Li_αNi_xCo_yAl_zO₂(α=1.05, X=0.82, Y=0.15, Z=0.03)) (比表面積1.1m²/g, 平均2次粒径10μm)を用いたこと以外は同様に正極塗料2を製造し、この正極塗料2を用いて同様に正極3を作成し、この正極3を単位電池要素に用いたこと以外は実施例1と同様に平板状電池Dを作成した。

【0163】この平板状電池Dの電池容量は31mAhであり、電池表面積Sは52.4cm²、接合片面積割合は26%、電池の厚みは0.35mmで、表面積容量比S/Cは1.68であった。

【0164】この平板状電池Dに対して過充電試験を行なった。

【0165】過充電試験は上限電圧を10Vに設定し、電池を放電状態から3C(93mA)の定電流で120分間充電を行なった。その結果、過充電状態での電池の発煙、発火は観測されず、この平板状電池Dは3Cの過

充電に耐え得る安全性の高い電池であることが確認された。

【0166】実施例5

実施例1において、リチウムニッケル複合酸化物を、リチウムニッケル複合酸化物(Li_αNi_xCo_yAl_zO₂(α=1.01, X=0.80, Y=0.15, Z=0.05)) (比表面積0.8m²/g, 平均2次粒径8μm)とコバルト酸リチウム(LiCoO₂) (比表面積0.5m²/g, 平均2次粒径5μm)とに代え、リチウムニッケル複合酸化物:コバルト酸リチウム=7:3(重量比)の割合で混合して用いたこと以外は同様に正極塗料3を調製し、この正極塗料3を用いて、実施例3での正極の充電容量と負極容量との比を等しくするように正極活物質層と負極活物質層との厚さを調整したこと以外、実施例3と同様に正極、負極のサイズが5.2cm×3.3cmの単位電池要素を20個積層して平板状電池Eを作成した。

【0167】この平板状電池Eの電池容量Cは700mAhであり、電池表面積Sは55.4cm²、接合片面積割合は14.9%、電池の厚みは3.2mmで、表面積容量比S/Cは0.079であった。

【0168】この平板状電池Eに対して過充電試験を行なった。

【0169】過充電試験は上限電圧を10Vに設定し、電池を放電状態から3C(2100mA)の定電流で120分間充電を行なった。その結果、過充電状態での電池の発煙、発火は観測されず、この平板状電池Eは3Cの過充電に耐え得る安全性の高い電池であることが確認された。

【0170】比較例1

実施例3において、単位電池要素を40組積層したこと以外は同様に平板状電池Fを作成した。

【0171】平板状電池Fの電池容量Cは1460mAhであり、電池表面積Sは61.2cm²、接合片面積割合は13.5%、電池の厚みは6.4mmで、表面積容量比S/Cは0.042であった。

【0172】この平板状電池Fに対して過充電試験を行なった。

【0173】過充電試験は上限電圧を10Vに設定し、電池を放電状態から3C(4380mA)の定電流で最大120分間の設定で行なった。その結果、試験開始30分後に電池は発火した。

【0174】以上の結果を表2にまとめて示す。

【0175】

【表2】

| | 実 施 例 | | | | | 比較例 |
|---|---------|------|-------|------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 |
| ニッケルコバルト酸リチウム 比表面積 (m^2/g) | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 1.1 | 0.8 | 0.4 |
| 電池表面積S (cm^2) | 52.4 | 52.4 | 55.6 | 52.4 | 55.4 | 61.2 |
| 電池容量C (mAh) | 32 | 64 | 730 | 31 | 700 | 1460 |
| 表面積容量比S/C | 1.63 | 0.82 | 0.076 | 1.68 | 0.079 | 0.042 |
| 過充電試験 | 発煙、発火なし | | | | | 発火 |

【0176】表2より、本発明のリチウム二次電池は過充電時の安全性が高いことがわかる。

【0177】実施例6

【正極の製造】実施例1において、リチウムニッケル複合酸化物を、リチウムニッケル複合酸化物 ($\text{Li}_\alpha\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($\alpha=1.05$, $X=0.82$, $Y=0.15$, $Z=0.03$)) (比表面積 $0.5\text{m}^2/\text{g}$, 平均2次粒径 $7\mu\text{m}$) とコバルト酸リチウム (LiCoO_2) (比表面積 $0.5\text{m}^2/\text{g}$, 平均2次粒径 $5\mu\text{m}$) とに代えた点、さらに、上記リチウムニッケル複合酸化物64.4部、上記コバルト酸リチウム27.6部、アセチレンブラック4部、ポリフッ化ビニリデン4部 (重量比) の割合で混合した点以外は、実施例1と同様にして正極塗料4を調製した。

【0178】次に、正極塗料4を $15\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム集電体基材上に、エクストルージョン型のダイコーティングによって塗布、乾燥し、活物質がバインダーによって集電体上に結着された多孔質膜からなる正極活物質層を形成し、次いで、ロールプレス (カレンダー) を用いて圧密後、電極部を $3.2\text{cm} \times 5.2\text{cm}$ のサイズに切断し正極4とした。形成された正極活物質層の厚みは $53.5\mu\text{m}$ である。

【0179】【負極の製造】グラファイト (平均粒径 $15\mu\text{m}$) 91.8部、ポリフッ化ビニリデン8.2部及びN-メチル-2-ピロリドン100部を、混練機により2時間混練し、負極塗料2とした。

【0180】次に、負極塗料2を $8\mu\text{m}$ 厚の銅集電体基材上にエクストルージョン型のダイコーティングによって塗布、乾燥し、活物質がバインダーによって集電体上に結着された多孔質膜からなる負極活物質層を形成し、次いで、ロールプレス (カレンダー) を用いて圧密後、電極部を $3.3\text{cm} \times 5.25\text{cm}$ に切断し、負極4とした。形成された負極活物質層の厚みは $62.5\mu\text{m}$ である。

【0181】【電解質塗料の製造】1M濃度の LiPF_6 を含有する、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートの混合液 (体積比率; エチレンカーボネート: プロピレンカーボネート = 1:1) 921部、フェニルエーテル30部、テトラエチレングルコールジアクリレート47部、ポリエチレンオキシドトリアクリレート23部、ジメチルスルホン10部、界面活性剤5部、重合

開始剤2部及び添加剤 (無水コハク酸) 9部を混合攪拌溶解し、電解質塗料2とした。

【0182】【電池の作成と過充電試験】正極4、負極2に電解質塗料2を塗布し、別に電解質塗料2に浸したポリエチレン製多孔質フィルム (厚み $9\mu\text{m}$) を間に挟んで積層した後、 90°C で10分加熱することにより電解質を非流動化して、図11に示すような、正極、負極、及び非流動化性電解質を有する平板状の単位電池要素を作成した。

【0183】次いで実施例3と同様にして、単位電池要素を22個積層し、得られた単位電池要素の端子部をそれぞれまとめて、これに電流を取り出すリードを接続した。その後、アルミニウム層 (厚み $40\mu\text{m}$) の内側にポリプロピレン層 (厚み $40\mu\text{m}$) を、外側にポリアミド層 (厚み $25\mu\text{m}$) を有する厚さ約 $110\mu\text{m}$ 、長辺 6.1cm 、短片 4cm のラミネートフィルムを対向成形した外装材に収容後、真空シールして図8及び9のような平板状のリチウム二次電池Gを得た。このように作成した平板状電池Gの電池容量Cは 850mAh であり、電池表面積Sは 55.0cm^2 、接合片面積割合は20%、電池の厚みは 3.78mm で、表面積容量比S/Cは0.065であった。

【0184】この平板状電池Gに対して過充電試験を行なった。

【0185】過充電試験は上限電圧を 10V に設定し、電池を放電状態から 1.8C 相当 (1440mA) の定電流で120分間充電を行なった。その結果、過充電状態での電池の発煙、発火は観測されず、この平板状電池Gは 1.8C 相当の過充電に耐え得る安全性の高い電池であることが確認された。

【0186】実施例7

【正極の製造】実施例1において、リチウムニッケル複合酸化物を、リチウムニッケル複合酸化物 ($\text{Li}_\alpha\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($\alpha=1.05$, $X=0.82$, $Y=0.15$, $Z=0.03$)) (比表面積 $0.5\text{m}^2/\text{g}$, 平均2次粒径 $7\mu\text{m}$) とコバルト酸リチウム (LiCoO_2) (比表面積 $0.5\text{m}^2/\text{g}$, 平均2次粒径 $5\mu\text{m}$) とに代えた点、さらに、リチウムニッケル複合酸化物63部、コバルト酸リチウム27部、アセチレンブラック5部、ポリフッ化ビニリデン5部 (重量比) の割合で混合した点以外は、実施例1と同様にして正極塗料

5を調製した。

【0187】次に、正極塗料5を15 μ m厚のアルミニウム集電体基材上に、エクストルージョン型のダイコーティングによって塗布、乾燥し、活物質がバインダーによって集電体上に結着された多孔質膜からなる正極活物質層を形成し、次いで、ロールプレス（カレンダー）を用いて圧密後、電極部を3.2cm \times 5.2cmのサイズに切断し正極5とした。形成された正極活物質層の厚みは51 μ mである。

【0188】〔負極の製造〕グラファイト（平均粒径15 μ m）90部、ポリフッ化ビニリデン10部及びN-メチル-2-ピロリドン100部を、混練機により2時間混練し、負極塗料3とした。

【0189】次に、負極塗料1を10 μ m厚の銅集電体基材上にエクストルージョン型のダイコーティングによって塗布、乾燥し、活物質がバインダーによって集電体上に結着された多孔質膜からなる負極活物質層を形成し、次いで、ロールプレス（カレンダー）を用いて圧密後、電極部を3.3cm \times 5.25cmに切断し、負極5とした。形成された負極活物質層の厚みは60.2 μ mである。

【0190】〔電解質塗料の製造〕1M濃度のLiPF₆を含有する、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートの混合液（体積比率；エチレンカーボネート：プロピレンカーボネート＝1：1）921部、フェニルエーテル20部、テトラエチレングルコールジアクリレート47部、ポリエチレンオキシドトリアクリレート23部、ジメチルスルホン10部、界面活性剤5部、重合開始剤2部及び添加剤（無水コハク酸）9部を混合攪拌溶解し、電解質塗料3とした。

【0191】〔電池の作成と過充電試験〕正極5、負極5に電解質塗料3を塗布し、別に電解質塗料3に浸したポリエチレン製多孔質フィルム（厚み9 μ m）を間に挟んで積層した後、90℃で10分加熱することにより電解質を非流動化して、図11に示すような、正極、負極、及び非流動化性電解質を有する平板状の単位電池要素を作成した。

【0192】次いで実施例3と同様にして、単位電池要素を22個積層し、得られた単位電池要素の端子部をそれぞれまとめて、これに電流を取り出すリードを接続した。その後、アルミニウム層（厚み40 μ m）の内側にポリプロピレン層（厚み40 μ m）を、外側にポリアミド層（厚み25 μ m）を有する厚さ約110 μ m、長辺6.1cm、短辺4cmのラミネートフィルムを対向成形した外装材に収容後、真空シールして図8及び9のような平板状のリチウム二次電池Hを得た。このように作成した平板状電池Hの電池容量Cは767mAhであり、電池表面積Sは54.8cm²、接合片面積割合は20%、電池の厚みは3.66mmで、表面積容量比S/Cは0.072であった。

【0193】この平板状電池Hに対して過充電試験を行なった。

【0194】過充電試験は上限電圧を10Vに設定し、電池を放電状態から1.8C相当（1296mA）の定電流で120分間充電を行なった。その結果、過充電状態での電池の発煙、発火は観測されず、この平板状電池Hは1.8C相当の過充電に耐え得る安全性の高い電池であることが確認された。

【0195】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、正極活物質として高容量のリチウムニッケル複合酸化物を使用したリチウム二次電池であって、過充電に対する安全性の高いリチウム二次電池が提供される。本発明のリチウム二次電池は、リチウム二次電池の容量当たりの面積値を制御することにより、リチウム二次電池に本質的な安全機能を付与するものであり、他の過充電対策を施すことなく、安全性の高いリチウム二次電池を実現することができる。また、他の過充電対策と併用することによって、より一層安全なリチウム二次電池とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態に係る電池の分解斜視図である。

【図2】実施の形態に係る電池の要部の断面図である。

【図3】電池要素の概略的な斜視図である。

【図4】実施の形態に係る電池の斜視図（接合片部の固着前）である。

【図5】実施の形態に係る電池の斜視図（接合片部の固着後）である。

【図6】別の実施の形態に係る電池の製造途中の斜視図である。

【図7】さらに別の実施の形態に係る電池の製造途中の斜視図である。

【図8】さらに異なる実施の形態に係る電池の製造途中の斜視図である。

【図9】図8の電池の製作途中の平面図である。

【図10】別の実施の形態に係る電池の斜視図である。

【図11】単位電池要素の模式的な斜視図である。

【図12】正極又は負極の模式的な断面図である。

【図13】電池要素の模式的な断面図である。

【図14】（A）～（C）図はそれぞれ外装材を構成する複合材の一例を示す縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 電池要素
- 2, 3, 6, 7, 8, 9 外装材
- 4a, 4b タブ
- 21 リード
- 22 正極集電体
- 23 正極活物質
- 24 スペース（電解質層）
- 25 負極活物質

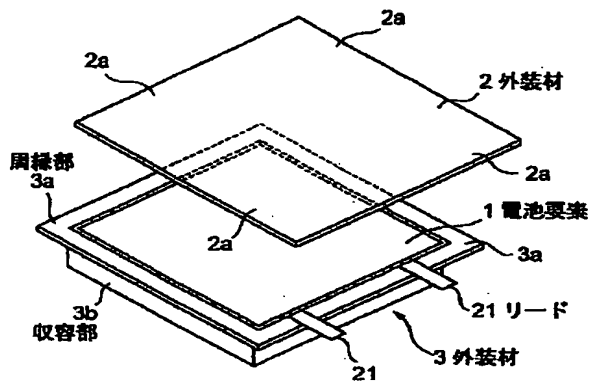
35

26 負極集電体
31 正極
31a 正極活物質
32 負極
32b 負極活物質
33 非流動性電解質層

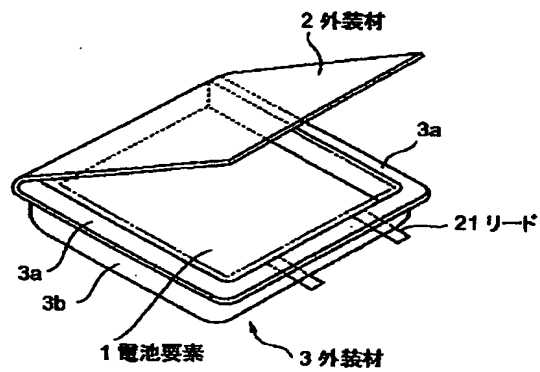
36

35a 正極集電体
35b 負極集電体
40 ガスバリア層
41, 42 合成樹脂層
43 接着剤層

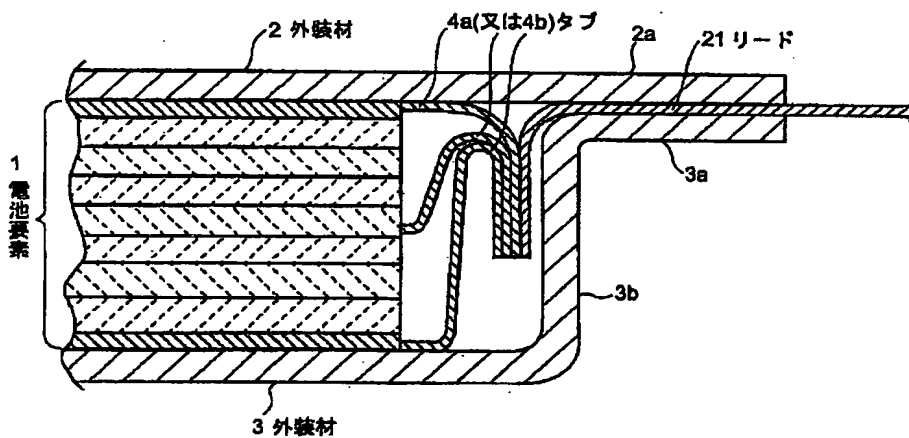
【図1】



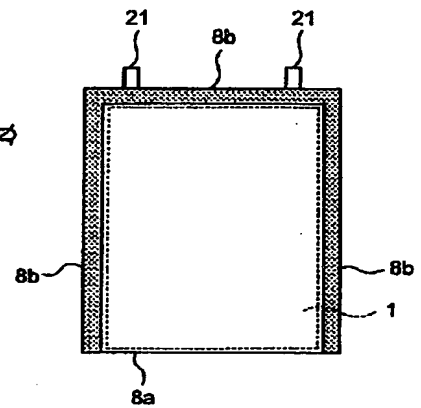
【図6】



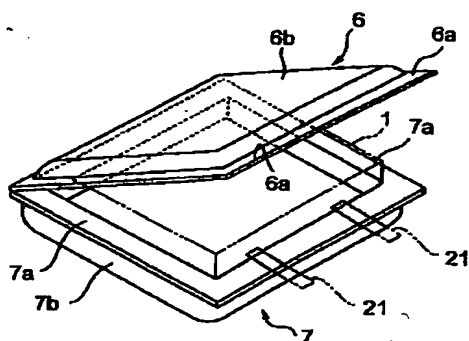
【図2】



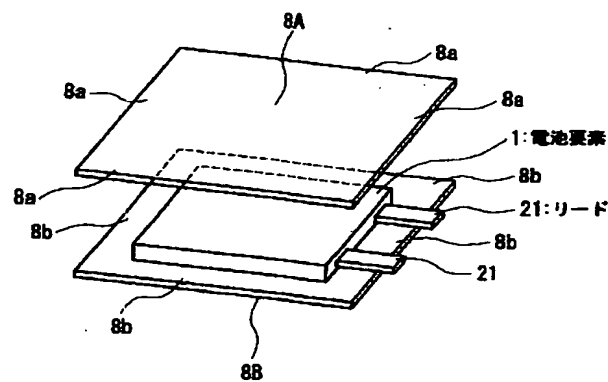
【図9】



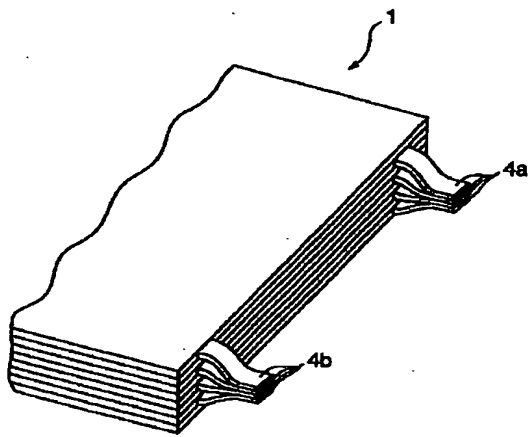
【図7】



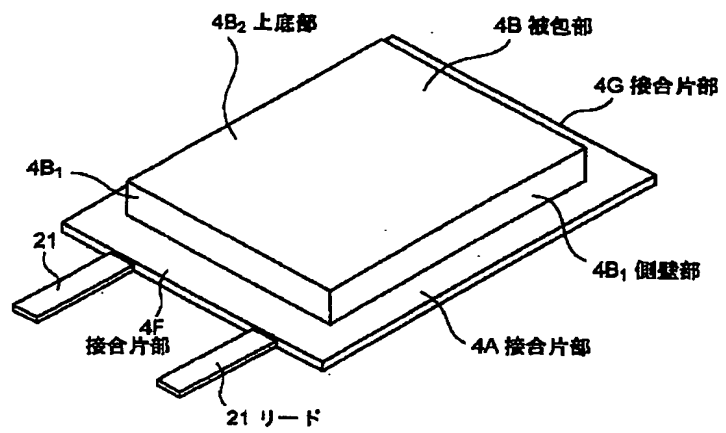
【図8】



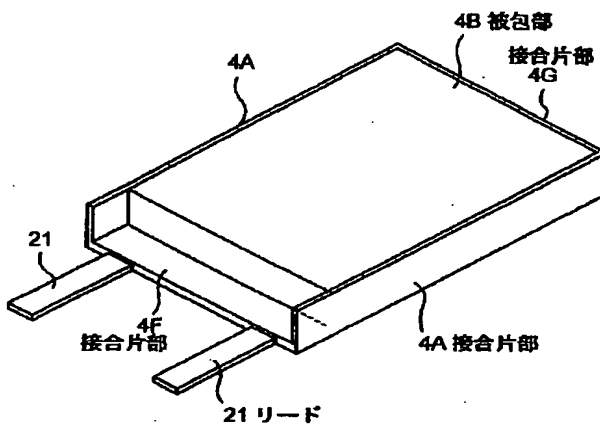
【図3】



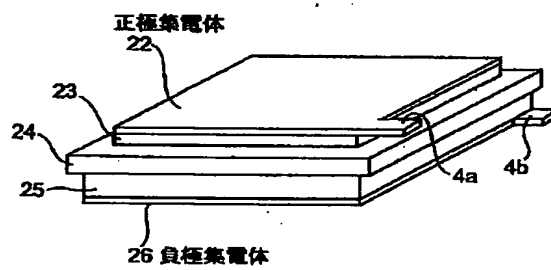
【図4】



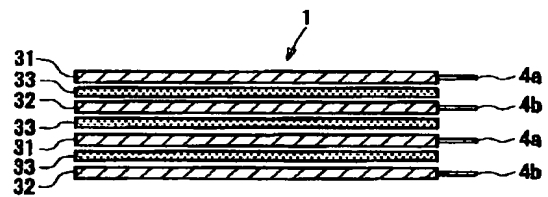
【図5】



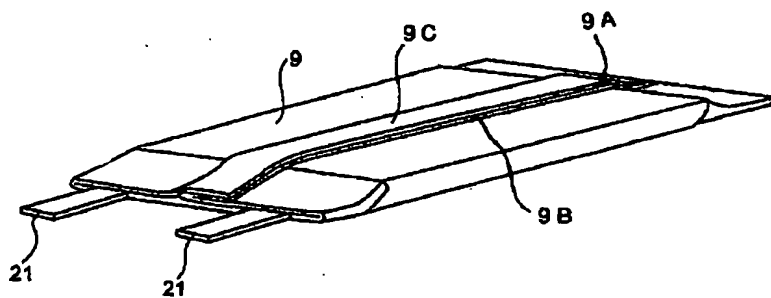
【図11】



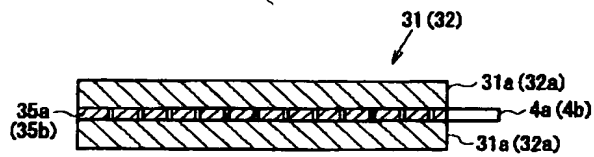
【図13】



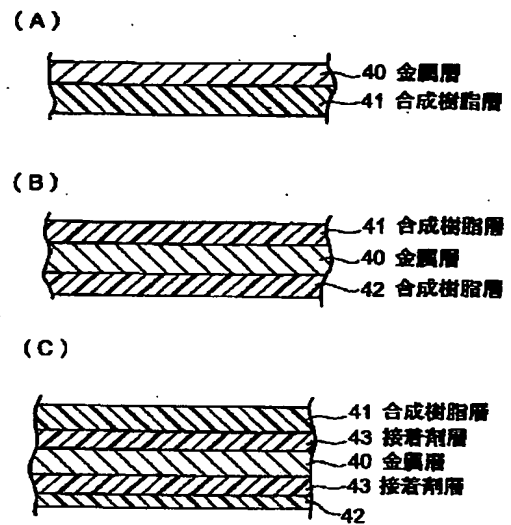
【図10】



【図12】



【図14】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 M 4/58

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

テ-マ-ト*(参考)

Fターム(参考) 5H011 AA13 BB03 CC10 DD06 DD13
KK00 KK01
5H029 AJ12 AK03 AK05 AK15 AK16
AK18 AL01 AL02 AL06 AL07
AL12 AM03 AM04 AM05 AM07
AM16 BJ04 BJ12 BJ27 CJ08
DJ02 DJ16 HJ02 HJ04 HJ07
HJ19
5H050 AA03 AA15 BA16 BA17 CA02
CA08 CA11 CA19 CA20 CA26
CA29 CB01 CB02 CB07 CB08
CB12 FA17 GA10 HA02 HA04
HA07 HA19